

DERWENT-ACC-NO: 1980-10367C

DERWENT-WEEK: 198006

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Foam generating and bleaching detergent compsn. -  
comprises heat treated sodium percarbonate, anhydrous  
alkali metal (bi)carbonate and an organic acid

PATENT-ASSIGNEE: KAO SOAP CO LTD[KAOS]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0072789 (June 16, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 54163906 A	December 27, 1979	N/A	000	N/A
JP 81021797 B	May 21, 1981	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C11D007/54

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54163906A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains sodiumpercarbonate (I) heat-treated at from 70 degrees C for 10-120 mins to 110 degrees C for 10-30 min., anhydrous alkali metal (bi)carbonate (II), and succinic acid, citric acid, and maleic acid nIII) as essential components. The ratio of (II)-(III) (by wt.) is 0.6-5.0.

The storage stability of the compsn.. The solubility of sodium percarbonate is improved without spoiling its stability by combining the heat-treatment of sodium percarbonate with the incorporation of anhydrous alkali (bi)carbonate in addn. to an acid such as succinic acid. *Coating*

TITLE-TERMS: FOAM GENERATE BLEACH DETERGENT COMPOSITION COMPRISE HEAT TREAT  
SODIUM PERCARBONATE ANHYDROUS ALKALI METAL BI CARBONATE ORGANIC  
ACID

ADDL-INDEXING-TERMS:  
BI

DERWENT-CLASS: A97 D25 E17 E34

CPI-CODES: A12-W12A; D11-B01; E10-C02; E31-E; E33-D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A111 A940 C730 C101 C108 C106 C408 C803 C802 C807  
C805 C801 C530 Q273 M782 Q507 R032 R035 R036 R044  
R004 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

FAX 703 413 2220  
attn. Vincent Shier

1-7, 11-15, 19, 20

A111 A940 C730 C101 C108 C106 C803 C802 C807 C805  
C801 A119 C530 Q273 Q608 M782 R032 R035 R036 R044  
R004 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

J1 M312 M313 M314 M332 M321 M280 M342 M344 M380  
M391 J172 J173 H401 H481 M620 H721 Q273 M510 J0  
M520 J012 J013 M530 M540 Q608 M782 R032 R035 R036  
R044 R004 M416 M902

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2701

Multipunch Codes: 011 04- 603 678

## ⑫公開特許公報(A)

昭54-163906

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 11 D 7/54識別記号 ⑫日本分類  
19 F 2庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)12月27日  
7419-4H発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

## ⑭発泡性漂白性洗浄剤組成物

⑮特 願 昭53-72789  
⑯出 願 昭53(1978)6月16日  
⑰発 明 者 中曽根弓夫  
埼玉県南埼玉郡宮代町宮代台25  
-6  
同 片桐勇

市川市鬼高2-6-7  
⑱発 明 者 今村哲也  
東京都大田区東雪谷2-34-18  
⑲出 願 人 花王石鹼株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁  
目1番地  
⑳代 理 人 弁理士 古谷馨

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

発泡性漂白性洗浄剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (I)70℃で10分～2時間乃至110℃で10分～30分の範囲で熱処理された熱処理過炭酸ナトリウムと、(II)無水炭酸アルカリ金属塩及び／又は無水炭酸水素アルカリ金属塩と、(III)コハク酸、クエン酸及びマレイン酸よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の酸性物質とを必須の成分として含有し、かつ成分(II)と成分(III)との含有比率(II)/(III)(重量比)が0.6～5.0であることを特徴とする発泡性漂白性洗浄剤組成物。

2. 成分(II)のアルカリ金属塩がナトリウム塩である特許請求の範囲第1項記載の発泡性漂白性洗浄剤組成物。

3. 成分(III)がコハク酸である特許請求の範囲第1項記載の発泡性漂白性洗浄剤組成物。

4. 成分(III)がマレイン酸である特許請求の範囲

第1項記載の発泡性漂白性洗浄剤組成物。

5. 成分(III)がクエン酸である特許請求の範囲第1項記載の発泡性漂白性洗浄剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は貯蔵安定性の優れた漂白性洗浄剤組成物に関するものである。更に詳しくは、過炭酸ナトリウムを安定に配合出来る発泡性漂白性洗浄剤組成物に関するものである。

過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウム等の無機過酸化物は家庭用あるいは工業用の漂白剤として極めて有用なものであり、漂白性能を付与するために洗浄剤組成物に添加されその一成分として用いられることは既に公知である。

しかしながら、過硼酸ナトリウムは高温条件下で使用しないと漂白力が充分でなく、省エネルギーの観点から低温条件下で有効に作用する過炭酸ナトリウムの使用が望ましいが、過炭酸ナトリウムはそのまま粉末状の洗浄剤に配合されるとかなりの速度で分解されてしまい、実用に供し得ない。特に我が国のように、夏の気

候条件下(例えば30℃、相対湿度80%)では貯蔵中にその分解が著るしく、使用する際には十分な漂白効果が得られないことが知られている。

このような欠点を改善するために従来から種々の方法あるいは安定化剤の検討がなされてきた。これらの中で過炭酸ナトリウムの優れた分解抑制効果を有する一つの方法として、過炭酸ナトリウムの配合された洗浄剤中にニトリロ三酢酸塩(NTA)やエチレンジアミン四酢酸塩(EDTA)のような水に易溶性の金属キレート化合物を生成するキレート剤を添加する方法がある。さらにこの方法より分解抑制効果の優れた方法として、サリチルアルドキシムや $\alpha$ -ベンゾインオキシムの如き水に難溶性あるいは不溶性の金属キレート化合物を生成するキレート化剤を添加する方法がある。

しかしながら、これらのいずれの方法によつてもその貯蔵安定性はまだ十分満足し得るものではなく、洗浄剤中に配合された過炭酸ナトリ

ウムは比較的分解され易い。

一方、過炭酸ナトリウムは低温度での溶解性が悪く充分な漂白力が得られず、更に溶解性が悪いため未溶解の漂白剤粒子が繊維及び固体面などに附着し、局部的な高濃度漂白域を形成するため被漂白洗浄物の損傷、部分的な脱色をひき起すという欠点を有し、溶解性の改良が望まれている。過炭酸ナトリウムの溶解性の改良については加熱処理する技術が特開昭50-70286号公報に開示されているが溶解速度の点で未だ問題がある。

本発明者らは、これらの点を改善すべく鋭意研究した結果、炭酸塩～酸性物質の混合発泡系のうちで特殊のくみあわせのものが過炭酸ナトリウムの安定性を損うことなく安定にかつ溶解性を改善出来ることを見出し本発明に到つた。

即ち、本発明は(Ⅰ)70℃で10分～2時間乃至110℃で10分～30分の範囲で熱処理された熱処理過炭酸ナトリウムと、(Ⅱ)無水炭酸アルカリ金属塩及び/又は無水炭酸水素アルカリ

金属塩と、(Ⅲ)コハク酸、クエン酸及びマレイン酸よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の酸性物質とを必須の成分として含有し、かつ成分(Ⅱ)と成分(Ⅲ)との含有比率(Ⅱ/Ⅲ)(重量比)が0.6～5.0であることを特徴とする発泡性漂白性洗浄剤組成物を提供するものである。

炭酸塩と酸性物質による炭酸ガス発泡はこの両者混合系を水に接触させる事により瞬時に開始し、過炭酸ナトリウムに機械的運動を付与し、他の手段で攪拌することなく容易に過炭酸ナトリウムの溶解速度があがり、特に過炭酸ナトリウムを含有する洗浄剤又は漂白剤組成物が顆粒、錠剤になつた場合に効果がある。しかし、単なる過炭酸ナトリウムと炭酸塩～酸性物質との混合では経時的に過炭酸ナトリウムが分解し有効酸量の減少が認められるので、本発明の如き過炭酸ナトリウムの熱処理及び特殊な炭酸塩～酸性物質の組み合わせを必要とする。

過炭酸ナトリウムは金属、遊離自由水等と接触する事により容易に分解するが、腐くべき

ことには過炭酸ナトリウムに含まれる結晶水が過炭酸ナトリウムの分解を促進することが見い出された。過炭酸ナトリウムの加熱によつて結晶水及び不純物として含有される炭酸ナトリウムの結晶水をも失うが、本発明にて用いる過炭酸ナトリウムは加熱温度が70乃至110℃で加熱時間は加熱温度が70℃で10分乃至2時間、110℃で10分乃至30分の範囲で加熱脱水処理することを要す。70℃未満の加熱温度では過炭酸ナトリウムの経時的な安定性は改善されず、また110℃をこえる加熱温度では加熱時間とともに有効酸量の減少が認められ本質的に好ましくない。

炭酸塩と酸性物質からなる炭酸ガス発泡剤の炭酸塩としては無水炭酸アルカリ金属塩及び/又は無水炭酸水素アルカリ金属塩で、ナトリウム塩が好ましい。炭酸ガス発泡剤中の酸性物質にはコハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、酢酸、マロン酸、クロトン酸、安息香酸、アクリル酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等

々種々の酸性物質があるが、これらのうち理由は未だ説明されていないが驚くべきことにはコハク酸、マレイン酸及びクエン酸の3種の有機酸が過炭酸ナトリウムの経時安定性を損うことなく配合され、他の酸性物質はいづれも経時的に有効酸素の減少が認められた。

本発明における必須成分である過炭酸ナトリウム、炭酸塩、酸性物質の配合組成物中に占める配合割合はその配合組成物の目的によつて定められるが、漂白剤組成物としては(Ⅰ)熱処理過炭酸ナトリウム10乃至30重量% (以下単に%と略記)、(Ⅱ)無水炭酸アルカリ金属塩及び/又は無水炭酸水素アルカリ金属塩20乃至50%、(Ⅲ)コハク酸、マレイン酸及びクエン酸から選ばれる酸性物質10乃至30%で、成分(Ⅱ)と成分(Ⅲ)との重量比(Ⅱ)/(Ⅲ)が0.6乃至5.0の範囲となるように配合されるのが良く、更に、この重量比率のものは芒硝等の中性無機塩でバランスされ洗浄剤に配合され洗浄漂白剤としても使用される。

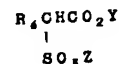
- 2) 平均炭素数10~20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基又はアルケニル基を有し、1分子内に平均0.5~8モルのエチレンオキサイドを付加したアルキル又はアルケニルエトキシ硫酸塩
- 3) 平均炭素数10乃至20のアルキル基又はアルケニル基を有するアルキル又はアルケニル硫酸塩
- 4) 平均10~20の炭素原子を1分子中に有するオレフィンスルホン酸塩
- 5) 平均10~20の炭素原子を1分子中に有するアルカンスルホン酸塩
- 6) 平均10~20の炭素原子を1分子中に有する飽和又は不飽和脂肪酸塩
- 7) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1分子中に平均0.5~8モルのエチレンオキサイドを付加したアルキル又はアルケニルエトキシカルボン酸塩
- 8) 下記の式で表わされるα-スルホ脂肪酸塩又はエステル

本発明の洗浄漂白剤、漂白剤の配合組成物中には上記必須成分の他に次に示す界面活性剤等の常用成分を含有することを妨げるものではない。

ここで配合される界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤の単独又は混合体である。

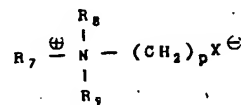
本発明で配合可能な陰イオン性界面活性剤としては次の1)~8)のものが例示され、その対イオンとしてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、炭素数2又は3のアルカノール基を1~3個有するアルカノールアミン(例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなど)を挙げることができる。

- 1) 平均炭素数10~16のアルキル基を有する直鎖又は分枝鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩



式中Yは炭素数1~3のアルキル基又は前記陰イオン性界面活性剤の対イオン、Zは前記陰イオン性界面活性剤の対イオンである。R<sub>4</sub>は炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を表わす。

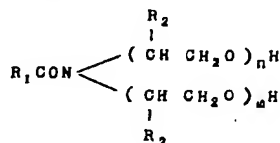
又、本発明で配合可能な両性界面活性剤としては次のものが例示される。



式中R<sub>7</sub>は炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は炭素数1~4のアルキル基、pは1~3の整数、X<sup>⊖</sup>は-COO<sup>⊖</sup>又は-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>基を表わす。

更に又、本発明で配合可能な非イオン性界面活性剤としては、通常の洗剤組成物に用いられるもので、あれば特に限定されるものではないが、例えば次の(A)~(F)のものを挙げることができる。

- (A) 平均炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル
- (B) 平均炭素数6~12のアルキル基を有し、1~20モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル
- (C) 下記の一般式で表わされる高級脂肪酸アルコールアミド又はそのアルキレンオキシド付加物



合リン酸塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレントリアミン五酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩、硫酸塩、塩化物、ポリアクリル酸塩、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合物のアルカリ加水分解塩等の高分子電解質、アルミノケイ酸塩などの各種アルカリ金属塩の1種又は2種以上をビルダー成分として含有することができる。

更に又、グルコースペンタアセテート、アルケニルコハク酸無水物、β-アルキルラクトン、ペンタエリスリトールテトラアセテート等々の過炭酸ナトリウムの活性化剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等々のバインダー、澱粉、カルボキシメチルセルロースカルシウム塩、アルギン酸等の崩壊剤を含有することができる。

更には、商品価値をたかめる為の着色料、香料等々も配合出来る。

かくして、発泡易溶性な経時的保存において有効酸素の安定な過炭酸ナトリウム含有洗淨・

式中  $R_1$  は炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R_2$  はH又は $CH_3$ であり、 $n$  は1~3の整数、 $m$  は0~3の整数である。

- (D) 平均炭素数10~20の脂肪酸とシヨ糖から成るシヨ糖脂肪酸エステル
- (E) 平均炭素数10~20の脂肪酸とグリセリンから成る脂肪酸グリセリンモノエステル
- (F) 下記の一般式で表わされるアルキルアミノオキシド



式中  $R_4$  は炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基であり、 $R_4, R_5$  は炭素数1~3のアルキル基である。

本発明の組成物は、無水炭酸アルカリ金属塩、無水炭酸水素アルカリ金属塩の他に、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、メタリン酸塩等の縮

漂白剤組成物を得る。

以下に実施例をあげ本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。

#### 実施例1

種々の過炭酸ナトリウム加熱処理物を使用し、下記配合により所定配合物を調整し、この配合物3.0gを直径25mmのシリンダーに採り200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で打錠し、打錠錠剤をポリエチレンフクロをヒートシールして封入し、40℃相対湿度80%に保存して、経時保存安定性を検討した。結果を表1に示す。

#### <配合>

過炭酸ナトリウム	20 重量%
無水炭酸水素ナトリウム	40
コハク酸	20
アルキル硫酸ナトリウム (平均炭素数12)	0.2
ポリエチレングリコール (平均分子量6000)	6
グルコースペンタアセテート	3

表 1

過炭酸ナトリウム処理条件	残存有効酸素量 <sup>※</sup> (%)			
	配合時	5日後	10日後	20日後
無 処 理	100	26	2	0
80℃ 90分間加熱処理 (本発明)	100	99	98	98
50℃ 90分間加熱処理	100	60	24	0
120℃ 20分間加熱処理	70	69	69	69

※ 無処理系配合時を基準とした。

表1からあきらかな様に本発明品は有効酸素の損失が少なく経時的に安定に保持出来る。

#### 実施例 2

各種酸性物質の過炭酸ナトリウムの経時安定性に与える影響について、下記配合により実施例1と同方法にて検討した結果を表2に示す。

#### < 配合 >

過炭酸ナトリウム (80℃ 90分間加熱処理)	20 重量%
無水炭酸ナトリウム	40
酸性物質	20
ポリオキシエチレン(8) ラウリルエーテル	0.5
ポリエチレングリコール (平均分子量6000)	6
グルコースペンタアセテート	3
硫酸ナトリウム	10.5

表 2

	酸性物質	残存有効酸素量 (%)		
		配合時	5日後	20日後
本 発 明	コハク酸	100	99	98
	クエン酸	100	89	72
	マレイン酸	100	99	98
比 較 例	酒石酸	100	70	36
	酢酸	100	58	10
	マロン酸	100	32	0
	ピメリン酸	100	68	34
	グルタル酸	100	73	47
	スベリン酸	100	58	25

#### 実施例 3

次の組成錠剤を水中に投入した後の溶解性を検討した。この溶解性は過炭酸ナトリウムの溶解性に対するもので表3に示される様に本発明品は溶解性極めて良好である。

#### < 錠剤組成 >

過炭酸ナトリウム (105℃ 30分間加熱処理)	20 重量%
無水炭酸水素ナトリウム	20~50
コハク酸	10~30
アルキル硫酸ナトリウム (平均炭素数12)	0.2
硫酸ナトリウム	バランス

表 3

	無水炭酸水素ナトリウム(II)	コハク酸(III)	(II)/(III)	錠剤溶解性*
本 発 明	50%	10%	5.0	○
	40	25	1.6	○
	20	20	1.0	○
	20	30	0.6	○
比 較 例	40	—	∞	×
	—	20	0	×
	40	5	8.0	×
	15	35	0.4	△

\* ○：錠剤溶解性良い(数分で溶解)

△： # やや良くない

×： # 不良(20分以上溶解しない)

#### 実施例 4

次の洗剤洗浄剤は発泡力が加わり洗浄力、溶解性がすぐれた過炭酸ナトリウムの安定性が良好であつた。

## &lt; 配 合 &gt;

過炭酸ナトリウム (105℃ 30分加熱処理)	20 重量%
クエン酸	20
無水炭酸ナトリウム	40
アルキル硫酸ナトリウム	0.1
ポリエチレングリコール	6
グルコースペンタアセテート	3
硫酸ナトリウム	10.9

特許出願人 花王石鹸株式会社  
代 理 人 百 谷 馨